

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 162 204 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**12.12.2001 Patentblatt 2001/50**

(51) Int Cl.7: **C07F 9/28, H01M 10/40,  
C07D 233/58**

(21) Anmeldenummer: **01111953.4**

(22) Anmeldetag: **21.05.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **09.06.2000 DE 10027995**

(71) Anmelder: **MERCK PATENT GmbH  
64293 Darmstadt (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Schmidt, Michael  
64342 Seeheim-Jugenheim (DE)**  
• **Heider, Udo  
64560 Riedstadt (DE)**  
• **Geissler, Winfried  
64380 Rossdorf (DE)**  
• **Ignatyev, Nikolai  
47058 Duisburg (DE)**  
• **Hilarius, Volker  
64823 Gross-Umstadt (DE)**

(54) **Ionische Flüssigkeiten**

(57) Die Erfindung betrifft ionische Flüssigkeiten zur

Anwendung in elektrochemischen Zellen und für organische Synthesen.

**EP 1 162 204 A1**

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ionische Flüssigkeiten zur Anwendung in elektrochemischen Zellen und organischen Synthesen.

[0002] Lösungsmittelfreie ionische Flüssigkeiten oder bei "Raumtemperatur geschmolzene Salze" wurden erstmals in US 2446331 beschrieben. Das Problem dieser starken Lewis-Säuren ist die Bildung giftiger Gase bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit.

[0003] Lange Zeit wurden Verbindungen um  $\text{AlCl}_3$  und 1-Ethyl-3-methylimidazolium (EMI) chlorid untersucht. Wilkes und Zaworotko stellten 1992 in J. Chem. Soc., Chem. Commun., S. 965 neue Lösungsmittelfreie ionische Flüssigkeiten,  $\text{EMI BF}_4$  und  $\text{EMI O}_2\text{CCH}_3$ , vor. Allerdings sind diese Verbindungen für den Einsatz als Elektrolyt in elektrochemischen Zellen ungeeignet, da die  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{CH}_3\text{C}_2^-$  Anionen schon bei relativ niedrigen Potentialen oxidiert werden.

[0004] In DE 196 41 138 wird eine neue Klasse von Leitsalzen, die Lithiumfluoralkylphosphate, beschrieben. Diese Salze zeichnen sich durch eine hohe elektrochemische Stabilität und geringe Hydrolyseneigung aus (M. Schmidt et al. 10<sup>th</sup> International Meeting on Lithium Batteries, Como 2000). Bei Zyklierungsversuchen haben diese Verbindungen besonders gute Ergebnisse gezeigt und sich als besonders stabil erwiesen.

[0005] In US 5827602 wird der Einsatz ionische Flüssigkeiten aus der Gruppe der Pyridinium-, Pyridazinium-, Pyrimidinium-, Pyrazinium-, Imidazolium-, Pyrrolonium-, Thiazolium-, Oxazolium- und Triazoliumsalze in elektrochemischen Zellen beschrieben, die Imide oder Methanide als Anionen enthalten. Diese ionischen Flüssigkeiten sind durch gute Leitfähigkeiten für diese Anwendung besonders geeignet. Der entscheidende Nachteil besteht in der teuren Synthese der Rohstoffe, insbesondere der Anionen.

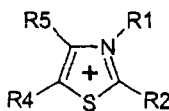
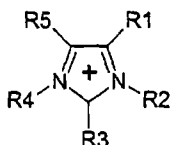
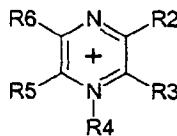
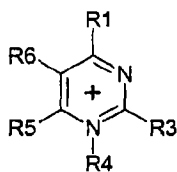
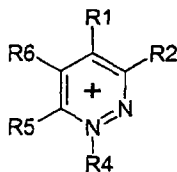
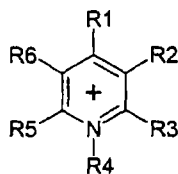
[0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ionische Flüssigkeiten zur Verfügung zu stellen, die einen großen Flüssigkeitsbereich, eine hohe thermische Stabilität und geringe Korrosivität sowie kostengünstiger synthetisierte Anionen aufweisen.

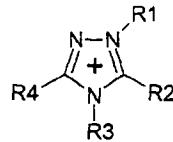
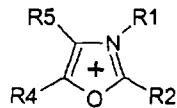
[0007] Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ionische Flüssigkeiten der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

$\text{K}^+$  ein Kation ausgewählt aus der Gruppe



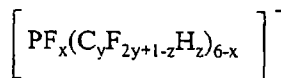


wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

- H,
- Halogen,
- Alkylrest (C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, N(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>)<sub>2</sub>, O(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), SO<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub> mit 1 < n < 6 und 0 < x ≤ 2n+1 substituiert sein kann

und

A<sup>-</sup> ein Anion ausgewählt aus der Gruppe



mit

$$1 \leq x < 6$$

$$1 \leq y \leq 8$$

und

$$0 \leq z \leq 2y+1$$

**[0008]** Diese ionischen Flüssigkeiten sind als Lösungsmittel in der organischen Synthese, aber auch für den Einsatz in elektrochemischen Zellen geeignet. Zudem sind die ionischen Flüssigkeiten für den Einsatz in der Katalyse von chemischen Reaktionen geeignet. Außerdem können sie als inertes Lösungsmittel für hochreaktive Chemikalien verwendet werden. Ein weiteres Gebiet ist die Verwendung als hydraulische Flüssigkeit.

**[0009]** Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen durch den Einsatz perfluorierter Alkylketten hydrophob sind, wobei länger-kettige perfluorierte Alkylketten bevorzugt sind. Durch die wasserfreie Synthese wird zudem der unerwünschte Eintrag von Wasser in das System minimiert.

**[0010]** Überraschend wurde gefunden, daß die ionischen Flüssigkeiten den Aluminium-Stromkollektor, der üblicherweise in elektrochemischen Zellen verwendet wird, nicht korrodieren, sondern sogar passivieren. Damit kann die Zyklenstabilität erhöht werden. Außerdem konnte eine verbesserte thermische Stabilität des Systems durch den Einsatz ionischer Flüssigkeiten festgestellt werden.

**[0011]** Es wurde gefunden, daß durch den Zusatz von Lösungsmitteln mit niedriger Viskosität die Leitfähigkeit verbessert werden kann. Eine niedrige Viskosität mit hoher Leitfähigkeit ist für den Einsatz in elektrochemischen Zellen Voraussetzung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen einen großen Flüssigkeitsbereich auf, so daß sie für diese Anwendungen besonders geeignet sind.

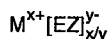
**[0012]** Für die Anwendung in Doppelschichtkondensatoren ist eine hohe Leitfähigkeit Voraussetzung. Die erfindungsgemäßen Verbindungen erfüllen dieses Kriterium und können daher allein oder in Mischungen mit anderen Lösungsmitteln oder Leitsalzen eingesetzt werden. Geeignet sind Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe organischer

Carbonate (z.B. Ethylencarbonat, Propylencarbonat und deren Derivate, Butylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat usw.), organischer Carbonsäureester (z.B.  $\gamma$ -Butyrolacton, Methylformiat, Methylacetat, Ethylacetat, Ethylpropionat, Methylpropionat, Methylbutyrat, Ethylbutyrat usw.), organischer Carbonsäureamide (z.B. Dimethylformamid, Methylformamid, Formamid usw.), organischer Ether (z.B. 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran, Tetrahydrofuran-derivate, 1,3-Dioxolan, Dioxan, Dioxolan-derivate usw.) oder andere aprotische Lösungsmittel (z.B. Acetonitril, Sulfolan, Dimethylsulfoxid, Nitromethan, Phosphorsäuretriester, Trimethoxymethan, 3-Methyl-2-oxazolidinon usw.). Lösungsmittelgemische, wie z.B. Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat (EC/DMC) können ebenfalls verwendet werden.

**[0013]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in gängigen Elektrolyten eingesetzt werden. Sie können in Mischungen zwischen 1 und 99% enthalten sein. Geeignet sind z.B. Elektrolyte mit Leitsalzen ausgewählt aus der Gruppe  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  oder  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  und deren Mischungen.

**[0014]** Die Elektrolyte können auch organische Isocyanate (DE 199 44 603) zur Herabsetzung des Wassergehaltes enthalten.

**[0015]** Auch Komplexsalze der allgemeinen Formel (DE 199 51 804)



worin bedeuten:

$x, y$  1, 2, 3

$\text{M}^{x+}$  ein Metallion

E eine Lewis-Säure, ausgewählt aus der Gruppe

$\text{BR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ,  $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ,  $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5$ ,  $\text{AsR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5$ ,  $\text{VR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{R}^5$ ,

$\text{R}^1$  bis  $\text{R}^5$  gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

eines Halogens (F, Cl, Br),

eines Alkyl- oder Alkoxyrestes ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_8$ ) der teilweise oder vollständig durch F, Cl, Br substituiert sein kann,

eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis mehrfach durch Alkyl ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_8$ ) oder F, Cl, Br substituiert sein kann

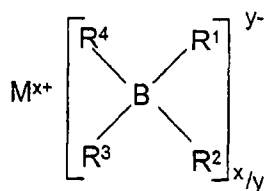
eines, gegebenenfalls über Sauerstoff gebundenen aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder ein- bis mehrfach durch Alkyl ( $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_8$ ) oder F, Cl, Br substituiert sein kann, haben können und

$\text{ZOR}^6$ ,  $\text{NR}^6\text{R}^7$ ,  $\text{CR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ ,  $\text{OSO}_2\text{R}^6$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{R}^6)(\text{SO}_2\text{R}^7)$ ,  $\text{C}(\text{SO}_2\text{R}^6)(\text{SO}_2\text{R}^7)(\text{SO}_2\text{R}^8)$ ,  $\text{OCOR}^6$ , wobei

$\text{R}^6$  bis  $\text{R}^8$  gleich oder verschieden sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung

eines Wasserstoffs oder die Bedeutung wie  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^5$  haben, hergestellt durch Umsetzung von einem entsprechenden Bor- oder Phosphor-Lewis-Säure-Solvenz-Addukt mit einem Lithium- oder Tetraalkylammonium-Imid, -Methanid oder -Triflat, können enthalten sein.

**[0016]** Auch Boratsalze (DE 199 59 722) der allgemeinen Formel



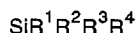
worin bedeuten:

M ein Metallion oder Tetraalkylammoniumion

x, y 1, 2 oder 3

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbundener Alkoxy oder Carboxyreste (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) können enthalten sein. Hergestellt werden diese Boratsalze durch Umsetzung von Lithiumtetraalkoholatborat oder einem 1:1 Gemisch aus Lithiumalkoholat mit einem Borsäureester in einem aprotischen Lösungsmittel mit einer geeigneten Hydroxyl- oder Carboxylverbindung im Verhältnis 2:1 oder 4:1.

[0017] Auch Additive wie Silanverbindungen der allgemeinen Formel



mit

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> H  
 C<sub>y</sub>F<sub>2y+1-z</sub>H<sub>z</sub>  
 OC<sub>y</sub>F<sub>2y+1-z</sub>H<sub>z</sub>  
 OC(O)C<sub>y</sub>F<sub>2y+1-z</sub>H<sub>z</sub>  
 OSO<sub>2</sub>C<sub>y</sub>F<sub>2y+1-z</sub>H<sub>z</sub>

und

$$1 \leq x < 6$$

$$1 \leq y \leq 8$$

und

$$0 \leq z \leq 2y+1$$

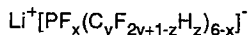
und

R<sup>1</sup>-R<sup>4</sup> gleich oder verschieden

mit der Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch F, C<sub>y</sub>F<sub>2y+1-z</sub>H<sub>z</sub> oder OC<sub>y</sub>F<sub>2y+1-z</sub>H<sub>z</sub>, OC(O)C<sub>y</sub>F<sub>2y+1-z</sub>H<sub>z</sub>, OSO<sub>2</sub>C<sub>y</sub>F<sub>2y+1-z</sub>H<sub>z</sub>, N(C<sub>n</sub>F<sub>2n+1-z</sub>H<sub>z</sub>)<sub>2</sub> substituiert sein kann, oder

mit der Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, die jeweils ein- oder mehrfach mit F, C<sub>y</sub>F<sub>2y+1-z</sub>H<sub>z</sub> oder OC<sub>y</sub>F<sub>2y+1-z</sub>H<sub>z</sub>, OC(O)C<sub>y</sub>F<sub>2y+1-z</sub>H<sub>z</sub>, OSO<sub>2</sub>C<sub>y</sub>F<sub>2y+1-z</sub>H<sub>z</sub>, N(C<sub>n</sub>F<sub>2n+1-z</sub>H<sub>z</sub>)<sub>2</sub> substituiert sein können (DE 100 276 26), können enthalten sein.

[0018] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in Elektrolyte eingesetzt werden, die Lithiumfluoralkylphosphate der folgenden Formel enthalten,



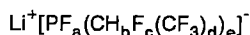
worin

$$1 \leq x \leq 5$$

$$3 \leq y \leq 8$$

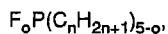
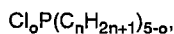
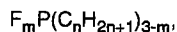
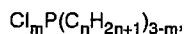
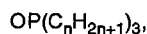
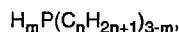
$$0 \leq z \leq 2y + 1$$

bedeuten und die Liganden  $(\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z)$  gleich oder verschieden sein können, wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel,



in der a eine ganze Zahl von 2 bis 5, b = 0 oder 1, c = 0 oder 1, d = 2 und

e eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, mit den Bedingungen, daß b und c nicht gleichzeitig jeweils = 0 bedeuten und die Summe aus a + e gleich 6 ist und die Liganden  $(\text{CH}_b\text{F}_c(\text{CF}_3)_d)$  gleich oder verschieden sein können, ausgenommen sind (DE 100 089 55). Das Verfahren zur Herstellung von Lithiumfluoralkylphosphaten ist dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel



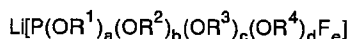
in denen jeweils

$$0 < m < 2, 1 < n < 8 \text{ und } 0 < o < 4$$

bedeutet

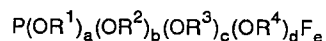
durch Elektrolyse in Fluorwasserstoff fluoriert wird, das so erhaltene Gemisch der Fluorierungsprodukte durch Extraktion, Phasentrennung und/oder Destillation aufgetrennt wird, und das so erhaltene fluorierte Alkylphosphoran in einem aprotischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß mit Lithiumfluorid umgesetzt wird, und das so erhaltene Salz nach den üblichen Methoden gereinigt und isoliert wird.

[0019] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in Elektrolyten eingesetzt werden, die Salze der Formel



worin  $0 < a+b+c+d \leq 5$  und  $a+b+c+d+e=6$  gilt, und  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylreste

sind, wobei mindestens zwei von R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sein können, enthalten (DE 100 16 801). Dargestellt werden die Verbindungen durch Umsetzung von Phosphor (V)-Verbindungen der allgemeinen Formel



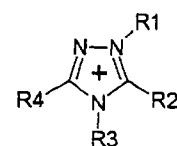
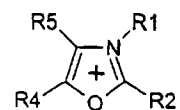
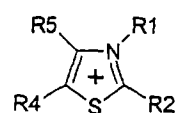
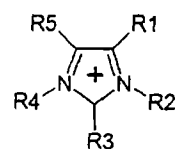
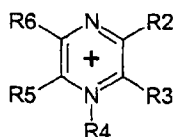
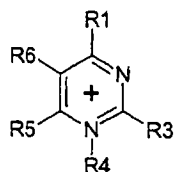
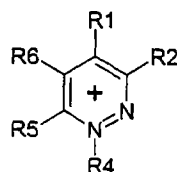
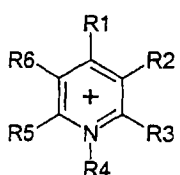
worin  $0 < a+b+c+d \leq 5$  und  $a+b+c+d+e=5$  gilt, und R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben mit Lithiumfluorid in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels.

[0020] Auch ionische Flüssigkeiten der allgemeinen Formel



worin bedeuten:

K<sup>+</sup> ein Kation ausgewählt aus der Gruppe



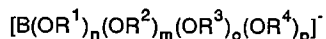
wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

- H,
- Halogen,

- Alkylrest ( $C_1$  bis  $C_8$ ) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl,  $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ,  $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$  mit  $1 < n < 6$  und  $0 < x \leq 2n+1$  substituiert sein kann

und

$A^-$  ein Anion ausgewählt aus der Gruppe



mit

$$0 \leq n, m, o, p \leq 4$$

und

$$m+n+o+p=4$$

wobei  $R^1$  bis  $R^4$  verschieden oder paarweise gleich sind, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam

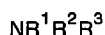
die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch  $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$  mit  $1 < n < 6$  und  $0 < x \leq 13$  oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, besitzen,

die Bedeutung eines aromatischen heterocyclischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Pyrimidyl, der unsubstituiert oder einoder mehrfach durch  $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$  mit  $1 < n < 6$  und  $0 < x \leq 13$  oder Halogen oder Halogen (F, Cl, Br) substituiert sein kann, besitzen,

die Bedeutung eines Alkylrests ( $C_1$  bis  $C_8$ ) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl,  $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ,  $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$  mit  $1 < n < 6$  und  $0 < x \leq 13$  substituiert sein kann, besitzen,

beziehungsweise  $OR^1$  bis  $OR^4$

einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen oder aliphatischen Carboxyl-, Dicarboxyl-, Oxy磺onyl- oder Oxy-carboxylrests, der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl,  $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$ ,  $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$ ,  $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$  mit  $1 < n < 6$  und  $0 < x \leq 13$  substituiert sein kann, besitzen (DE 100 265 65), können im Elektrolyten enthalten sein. Auch ionische Flüssigkeiten  $K^+A^-$  mit  $K^+$  definiert wie oben und **[0021]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in Elektrolyten enthalten sein mit Verbindungen folgender Formel:



worin

$R^1$  und  $R^2$   $H$ ,  $C_yF_{2y+1-z}H_z$  oder  $(C_nF_{2n-m}H_m)X$ , wobei X ein aromatischer oder heterozyklischer Rest ist, bedeuten und

$R^3$   $(C_nF_{2n-m}H_m)Y$ , wobei Y ein heterozyklischer Rest ist, oder

$(C_oF_{2o-p}H_p)Z$ , wobei Z ein aromatischer Rest ist, bedeutet, und wobei n, m, o, p, y und z die folgenden Bedingungen erfüllen:

$$0 \leq n \leq 6,$$



# EP 1 162 204 A1

$$0 \leq m \leq 2n,$$

$$2 \leq o \leq 6,$$

$$0 \leq p \leq 2o,$$

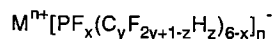
$$1 \leq y \leq 8$$

und

$$0 \leq z \leq 2y+1,$$

zur Verringerung des Säuregehalts in aprotischen Elektrolytsystemen in elektrochemischen Zellen.

**[0022]** Auch Fluoralkylphosphate der allgemeinen Formel



worin

$$1 \leq x \leq 6$$

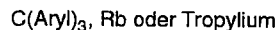
$$1 \leq y \leq 8$$

$$0 \leq z \leq 2y + 1$$

$$1 \leq n \leq 3$$

und

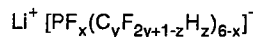
$M^{n+}$  die Bedeutung eines ein- bis dreiwertigen Kations besitzt, insbesondere:



mit  $R^1$  bis  $R^6$  H, Alkyl und Aryl ( $C_1$ - $C_8$ ) die teilweise durch F, Cl oder Br substituiert sein können, wobei  $M^{n+} = Li^+, Na^+, Cs^+, K^+$  und  $Ag^+$  ausgenommen sind, können enthalten sein. Diese Fluoralkylphosphate sind erhältlich indem Phosphorane mit einem Fluorid oder Metallfluoralkylphosphate mit einem Fluorid oder Chlorid in organischen aprotischen Lösungsmitteln umgesetzt werden (DE 100 388 58).

**[0023]** Der Elektrolyt kann auch ein Gemisch enthalten, daß

a) wenigstens ein Lithiumfluoroalkylphosphat-Salz der allgemeinen Formel



5 worin

$$1 \leq x \leq 5$$

$$1 \leq y \leq 8$$

und

$$0 \leq z \leq 2y + 1$$

bedeuten und die Liganden  $(\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z)$  jeweils gleich oder verschieden sind und  
b) wenigstens ein Polymeres (DE 100 58 264) enthält.

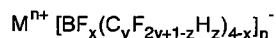
20 **[0024]** Im Elektrolyten können auch Tetrakisfluoroalkylborat-Salze der allgemeinen Formel



25 worin

$\text{M}^{n+}$  ein einwertiges, zweiwertiges oder dreiwertiges Kation ist,  
die Liganden R jeweils gleich sind und für  $(\text{C}_x\text{F}_{2x+1})$  mit  $1 \leq x \leq 8$  stehen  
und  $n = 1, 2$  oder  $3$  ist (DE 100 558 11) enthalten sein. Das Verfahren zur Herstellung von Tetrakisfluoroalkylborat-Salzen ist dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel  $\text{M}^{n+} ([\text{B}(\text{CN})_4]^-)_n$  worin  
30  $\text{M}^{n+}$  und  $n$  die oben angegebene Bedeutung haben, durch Umsetzung mit wenigstens einem Fluorierungsmittel in wenigstens einem Lösungsmittel fluoriert und die so erhaltene fluorierte Verbindung nach den üblichen Methoden gereinigt und isoliert wird.

**[0025]** Der Elektrolyt kann auch Boratsalze der allgemeinen Formel



enthalten, worin bedeuten:

$$1 < x < 3, 1 \leq y \leq 8 \text{ und } 0 \leq z \leq 2y + 1$$

und

45 M ein- bis dreiwertiges Kation ( $1 \leq n \leq 3$ ), außer Kalium und Barium,

insbesondere:

Li,

50  $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4$ ,  $\text{PR}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8$ ,  $\text{P}(\text{NR}^5\text{R}^6)_k\text{R}^7\text{R}^8_{4-k-m}$  (mit  $k=1-4$ ,  $m=0-3$  und  $k+m \leq 4$ ) oder

$\text{C}(\text{NR}^5\text{R}^6)(\text{NR}^7\text{R}^8)(\text{NR}^9\text{R}^{10})$ , wobei

55  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$   $\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$  und

$\text{R}^5$  bis  $\text{R}^{10}$  H oder  $\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z$  oder

# EP 1 162 204 A1

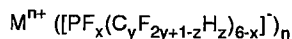
ein aromatisches heterozyklisches Kation, insbesondere Stickstoff- und/oder Sauerstoff- und/oder Schwefelhaltige aromatische heterozyklische Kationen (DE 101 031 89). Das Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen ist dadurch gekennzeichnet, daß

a)  $\text{BF}_3$ -Lösungsmittel-Komplexe 1:1 mit Alkylolithium unter Kühlung umgesetzt werden, nach langsamer Erwärmung das Lösungsmittel zu einem Großteil entfernt und anschließend der Feststoff abfiltriert und mit einem geeigneten Lösungsmittel gewaschen wird, oder

b) Lithiumsalze in einem geeigneten Lösungsmittel 1:1 mit  $\text{B}(\text{CF}_3)_3$ -salzen umgesetzt werden, bei erhöhter Temperatur gerührt und nach Entfernen des Lösungsmittels das Reaktionsgemisch mit aprotischen nichtwäßrigen Lösungsmitteln, vorzugsweise mit Lösungsmitteln die in elektrochemischen Zellen verwendet werden, versetzt und getrocknet wird, oder

c)  $\text{B}(\text{CF}_3)_3$ -salze 1:1 bis 1:1,5 mit Lithiumsalzen in Wasser bei erhöhter Temperatur umgesetzt und 0,5 bis 2 Stunden am Siedepunkt erhitzt werden, das Wasser entfernt und das Reaktionsgemisch mit aprotischen nichtwäßrigen Lösungsmitteln, vorzugsweise mit Lösungsmitteln die in elektrochemischen Zellen verwendet werden, versetzt getrocknet wird.

[0026] Im Elektrolyten können auch Fluoroalkylphosphat-Salze der allgemeinen Formel



enthalten sein, worin

$\text{M}^{n+}$  ein einwertiges, zweiwertiges oder dreiwertiges Kation ist,

$$1 \leq x \leq 5,$$

$$1 \leq y \leq 8$$

und

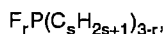
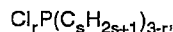
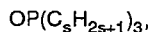
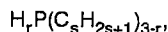
$0 \leq z \leq 2y + 1$  sind,  $n = 1, 2$  oder  $3$  bedeuten und die Liganden  $(\text{C}_y\text{F}_{2y+1-z}\text{H}_z)$  jeweils gleich oder verschieden sind, wobei die Fluoroalkylphosphat-Salze, in denen  $\text{M}^{n+}$  ein Lithium-Kation ist, sowie die Salze

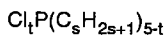
$\text{M}^+([\text{PF}_4(\text{CF}_3)_2]^-)$  mit  $\text{M}^+ = \text{Cs}^+, \text{Ag}^+$  oder  $\text{K}^+$ ,

$\text{M}^+([\text{PF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-)$  mit  $\text{M}^+ = \text{Cs}^+$ ,

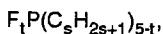
$\text{M}^+([\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-)$  mit  $\text{M}^+ = \text{Cs}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$  oder  $\text{para-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}_2^+$ ,

$\text{M}^+([\text{PF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)_3]^-)$  mit  $\text{M}^+ = \text{Cs}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{para-Cl}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}_2^+$  oder  $\text{para-O}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{N}_2^+$ , ausgenommen sind (DE 100 558 12). Das Verfahren zur Herstellung dieser Fluoroalkylphosphat-Salze ist dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel





und/oder



in denen jeweils

$$0 \leq r \leq 2$$

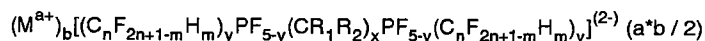
$$3 \leq s \leq 8$$

und

$$0 \leq t \leq 4$$

bedeuten, durch Elektrolyse in Fluorwasserstoff fluoriert wird, das so erhaltene Gemisch der Fluorierungsprodukte aufgetrennt wird und das so erhaltene fluorierte Alkylphosphoran in einem aprotischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter Feuchtigkeitsausschluß mit einer Verbindung der allgemeinen Formel  $\text{M}^{n+}(\text{F}^-)_n$  worin  $\text{M}^{n+}$  und  $n$  die oben angegebene Bedeutung haben, umgesetzt wird, und das so erhaltene Fluoroalkylphosphat-Salz nach den üblichen Methoden gereinigt und isoliert wird.

**[0027]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Elektrolyten enthalten sein, die Fluoroalkylphosphat-Salze (DE 10109032) der Formel



enthalten, worin

$\text{M}^{a+}$  ein einwertiges, zweiwertiges oder dreiwertiges Kation,

$a = 1, 2$  oder  $3$ ,  $b = 2$  für  $a = 1$ ,  $b = 2$  für  $a = 3$ ,  $b = 1$  für  $a = 2$

und jeweils

$$1 \leq n \leq 8,$$

$$0 \leq m \leq 2 \text{ für } n = 1 \text{ oder } 2,$$

$$0 \leq m \leq 4 \text{ für } 3 \leq n \leq 8,$$

$$1 \leq x \leq 12,$$

$$0 \leq y \leq 2,$$

wobei  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  jeweils identisch oder unterschiedlich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe der Fluor-, Wasserstoff-, Alkyl-, Fluoroalkyl und Perfluoroalkylsubstituenten und,

wobei jeweils die Substituenten  $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1-m}\text{H}_m)$  identisch oder unterschiedlich sind. Hergestellt werden diese Verbindungen, indem wenigstens ein Fluoro- $\alpha,\omega$ -bis(alkylfluorophosphorano)alkan mit wenigstens einem Fluorid-Salz der allgemeinen Formel  $(\text{M}^{a+})[\text{F}^-]_a$  worin  $(\text{M}^{a+})$  und  $a$  die oben angegebene Bedeutung hat, in Lösung zu einem

Fluoralkylphosphat-Salz umgesetzt und dieses gegebenenfalls nach üblichen Methoden gereinigt und/oder isoliert wird.

**[0028]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Elektrolyte für elektrochemische Zellen eingesetzt werden, die Anodenmaterial, bestehend aus beschichteten Metallkernen, ausgewählt aus der Gruppe Sb, Bi, Cd, In, Pb, Ga und Zinn oder deren Legierungen, enthalten (DE 100 16 024). Das Verfahren zur Herstellung dieses Anodenmaterials ist dadurch gekennzeichnet, daß

- a) eine Suspension oder ein Sol des Metall- oder Legierungskerns in Urotropin hergestellt wird,
- b) die Suspension mit Kohlenwasserstoffen mit C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> emulgiert werden,
- c) die Emulsion auf die Metall- oder Legierungskerne aufgefällt werden und
- d) durch Temperung des Systems die Metallhydroxide bzw. -oxihydroxide in das entsprechende Oxid übergeführt werden.

**[0029]** Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch in Elektrolyte für elektrochemische Zellen eingesetzt werden, mit Kathoden aus gängigen Lithium-Interkalations und Insertionsverbindungen aber auch mit Kathodenmaterialien, die aus Lithium-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Metalloxiden (DE 199 22 522) beschichtet sind. Sie können auch aus Lithium-Mischoxid-Partikel bestehen, die mit einem oder mehreren Polymeren (DE 199 46 066) beschichtet sind. Ebenso können die erfindungsgemäßen Verbindungen in Systemen mit Kathoden eingesetzt werden, die aus Lithium-Mischoxid-Partikeln bestehen, die mit Alkalimetallverbindungen und Metalloxiden ein- oder mehrfach beschichtet sind (DE 100 14 884). Das Verfahren zur Herstellung dieser Materialien ist dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel in einem organischen Lösungsmittel suspendiert werden, eine Alkalimetallsalzverbindung suspendiert in einem organischen Lösungsmittel zugegeben wird, Metalloxide gelöst in einem organischen Lösungsmittel zugegeben werden, die Suspension mit einer Hydrolyselösung versetzt wird und anschließend die beschichteten Partikel abfiltriert, getrocknet und calciniert werden. Ebenso können die erfindungsgemäßen Verbindungen in Systemen eingesetzt werden, die Anodenmaterialien mit dotiertem Zinnoxid enthalten (DE 100 257 61). Dieses Anodenmaterial wird hergestellt indem

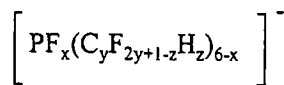
- a) eine Zinnchlorid-Lösung mit Harnstoff versetzt wird,
- b) die Lösung mit Urotropin und einer geeigneten Dotierverbindung versetzt wird,
- c) das so erhaltene Sol in Petrolether emulgiert wird,
- d) das erhaltene Gel gewaschen und das Lösungsmittel abgesaugt sowie
- e) das Gel getrocknet und getempert wird.

**[0030]** Ebenso können die erfindungsgemäßen Verbindungen in Systemen eingesetzt werden, die Anodenmaterialien mit reduziertem Zinnoxid enthalten (DE 100 257 62). Dieses Anodenmaterial wird hergestellt indem

- a) eine Zinnchlorid-Lösung mit Harnstoff versetzt wird,
- b) die Lösung mit Urotropin versetzt wird,
- c) das so erhaltene Sol in Petrolether emulgiert wird,
- d) das erhaltene Gel gewaschen und das Lösungsmittel abgesaugt wird,
- e) das Gel getrocknet und getempert wird und
- f) das erhaltene SnO<sub>2</sub> in einem begasbaren Ofen einem reduzierendem Gasstrom ausgesetzt wird.

**[0031]** Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert.

**[0032]** Zur Darstellung des Anions ausgewählt aus der Gruppe



mit

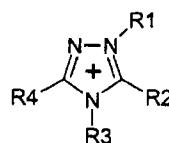
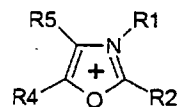
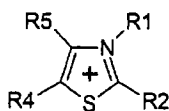
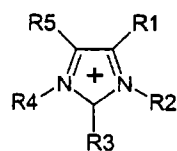
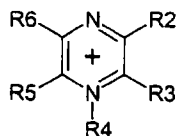
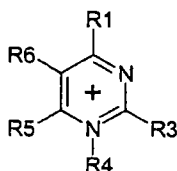
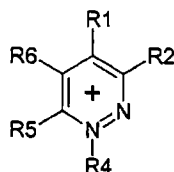
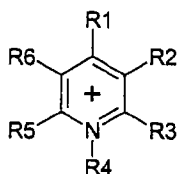
$$1 \leq x < 6$$

$$1 \leq y \leq 8$$

und

$$0 \leq z \leq 2y+1$$

wird ein bekanntes Verfahren aus DE 196 411 38 verwendet.

**[0033]** Zur Darstellung des Kations ausgewählt aus der Gruppe

wird ein bekanntes Verfahren aus US 5827602 verwendet. Die Edukte werden in einem aprotischen organischen Lösungsmittel, bei Temperaturen im Flüssigkeitsbereich des Lösungsmittels, ca. 0,5 bis 12 Stunden, bevorzugt 1-4 Stunden,

den, umgesetzt.

[0034] Zur Entfernung der Nebenprodukte wird auf bis zu  $-30^{\circ}\text{C}$ , z.B. bei LiCl als Nebenprodukt auf  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $-20^{\circ}\text{C}$ , gekühlt und das ausfallende Nebenprodukt abfiltriert, bevorzugt vakuumfiltriert.

[0035] Das Lösungsmittel/Produkt-Gemisch kann direkt im Elektrolyten eingesetzt werden. Gegebenenfalls kann auch das Lösungsmittel abdestilliert und das erhaltene Produkt getrocknet werden, um in den angegebenen Anwendungen eingesetzt zu werden.

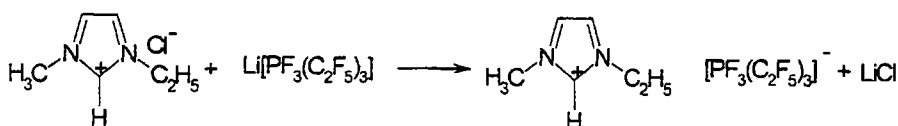
[0036] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

### Beispiele

#### Beispiel 1

Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtris(pentafluorethyl)trifluorophosphat

[0037] Lithium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat wird nach DE 196 411 38 synthetisiert. Das Produkt wird in Acetonitril nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:

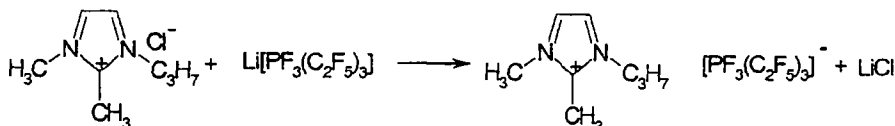


Die Reaktionsmischung wird unter Kühlung über eine Glasfritte vakuumfiltriert, um das als Nebenprodukt gebildete LiCl zu entfernen. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abdestilliert und das erhaltene 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat im Vakuum getrocknet.

#### Beispiel 2

Synthese von 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat

[0038] Lithium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat wird nach DE 196 411 38 synthetisiert. Das Produkt wird in Acetonitril nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:

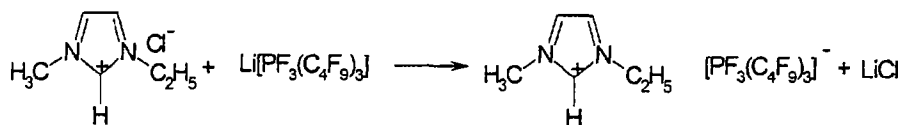


Die Reaktionsmischung wird unter Kühlung über eine Glasfritte vakuumfiltriert, um das als Nebenprodukt gebildete LiCl zu entfernen. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abdestilliert und das erhaltene 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium tris(pentafluorethyl)trifluorophosphat im Vakuum getrocknet.

#### Beispiel 3

Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(nonafluorobutyl)trifluorophosphat

[0039] Lithium tris(nonafluorobutyl)trifluorophosphat wird analog Lithiumtris(pentafluorethyl)trifluorophosphat synthetisiert. Das Produkt wird in Acetonitril nach folgender Reaktionsgleichung umgesetzt:



Die Reaktionsmischung wird unter Kühlung über eine Glasfritte vakuumfiltriert, um das als Nebenprodukt gebildete LiCl zu entfernen. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum abdestilliert und das erhaltene 1-Ethyl-3-methylimidazolium tris(nonafluorbuthyl)trifluorophosphat im Vakuum getrocknet.

### Patentansprüche

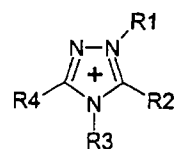
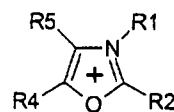
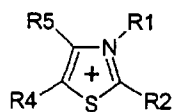
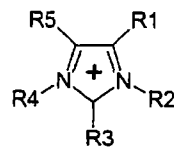
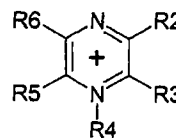
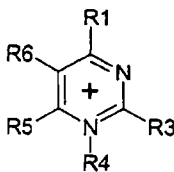
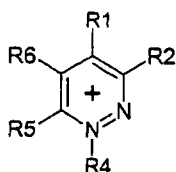
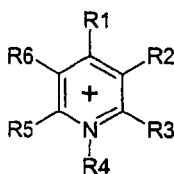
#### 1. Ionische Flüssigkeiten der allgemeinen Formel



(I)

worin bedeuten:

$\text{K}^+$  ein Kation ausgewählt aus der Gruppe





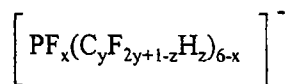
# EP 1 162 204 A1

wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

- H,
- Halogen,
- Alkylrest (C<sub>1</sub> bis C<sub>8</sub>) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, N (C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>)<sub>2</sub>, O(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), SO<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub>), C<sub>n</sub>F<sub>(2n+1-x)</sub>H<sub>x</sub> mit 1 < n < 6 und 0 < x ≤ 2n+1 substituiert sein kann

und

A<sup>-</sup> ein Anion ausgewählt aus der Gruppe



und

$$1 \leq x < 6$$

$$1 \leq y \leq 8$$

und

$$0 \leq z \leq 2y+1$$

2. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert in Mischungen mit aprotischen Lösungsmitteln.
3. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert in Mischungen mit anderen Leitsalzen.
4. Verwendung ionische Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert in elektrochemischen Zellen mit verbesserter thermischer Stabilität, geringerer Korrosivität und einem größeren Flüssigkeitsbereich.
5. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert in Superkondensatoren.
6. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert als Lösungsmittel und in der Katalyse von chemischen Reaktionen.
7. Verwendung ionischer Flüssigkeiten wie in Anspruch 1 definiert als hydraulische Flüssigkeit.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 11 1953

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (InLCI.7)
D,Y	WO 98 15562 A (MERCK PATENT GMBH) 16. April 1998 (1998-04-16) * das ganze Dokument *	1-7	C07F9/28 H01M10/40 C07D233/58
D,Y	US 5 827 602 A (VICTOR R. KOCH) 27. Oktober 1998 (1998-10-27) * das ganze Dokument *	1-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (InLCI.7)
			C07F H01M C07D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>27. August 2001</b>	Prüfer <b>Beslier, L</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPD FORM 1503 03 92 (P/4003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 1953

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-08-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9815562 A	16-04-1998	DE 19641138 A	09-04-1998
		AT 198595 T	15-01-2001
		AU 4777697 A	05-05-1998
		CN 1232465 A	20-10-1999
		DE 59702905 D	15-02-2001
		EP 0929558 A	21-07-1999
		JP 2000508340 T	04-07-2000
		JP 2001081096 A	27-03-2001
		JP 2001076757 A	23-03-2001
		US 6210830 B	03-04-2001
US 5827602 A	27-10-1998	EP 0839139 A	06-05-1998
		WO 9702252 A	23-01-1997

EPO FORM P/461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

